



TITLE:

# 混合液の擴散に基く金屬硫化物の 分離沈澱と混合沈澱

AUTHOR(S):

渡邊, 萬次郎

---

CITATION:

渡邊, 萬次郎. 混合液の擴散に基く金屬硫化物の分離沈澱と混合沈澱. 地球 1927, 8(6): 407-418

ISSUE DATE:

1927-12-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/183368>

RIGHT:

# 第一圖 分離沈澱の模式

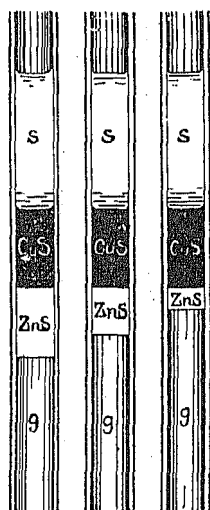
S 硫酸銅及び硫酸亜鉛の混合水溶液

CuS 硫化銅の後続沈澱帯

ZnS 硫化亜鉛の先行沈澱帯

G 硫化曹達を含めるセラチン膠

但し液中硫酸銅の濃度は一定、硫酸亜鉛の濃度は右するに従つて減少するものとす。



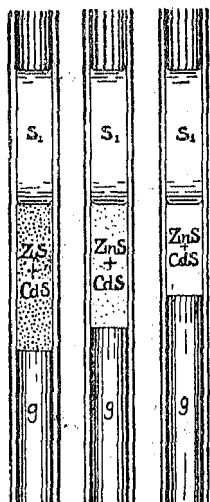
# 第二圖 混合沈澱の模式

S<sub>1</sub> 硫酸亜鉛と硫酸カドミウムの混合水溶液

ZnS + CdS 硫化亜鉛と硫化カドミウムとの混合沈澱帯

G 硫化曹達を含めるセラチン膠

但し液中硫酸亜鉛の濃度は一定、硫酸カドミウムの濃度は右するに従つて減少するものとす。



## 混合液の擴散に基く金屬硫化物の分離沈澱

### 混合沈澱

### 擴散に基く硫化金屬の沈澱

ゼラチン又は石花菜膠狀體を融かして硫化水素又は硫化曹達を之に溶かし、之を試験管又は細き

混合液の擴散に基く金屬硫化物の分離沈澱と混合沈澱

渡邊 萬次郎

普通のガラス管の下端を熔閉したるものに注ぎ、その下部全長の約三分の二を充たしたる後、之を放置して冷却凝固せしめ、然る後、その上に、任意の金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽又は金屬鹽化物の水溶液を注げば、この溶液中の鹽類は、直にその下に位する膠狀體中に擴散を開始すると共に、その中にある硫化水素または硫化曹達と化合し、鹽類中に存する金屬の硫化物を生じ、之を膠狀體中に沈澱し、この現象はその後擴散の進行と共に、次第に膠狀體の内部に及ぶ可し。

此際、膠狀體内に存する硫化水素または硫化曹達も、亦その上に位する水溶液に向つて擴散することとは勿論にして、若しその濃度がその上に注がれたる水溶液中の金屬鹽類の濃度に對し、その種類によつて定まりたる割合を超ゆる時は、膠狀體中に存する物質が却つて水溶液中に擴散し出で、そこに金屬硫化物の沈澱を生ず可し。

同様の現象はまた前と逆に、硫化水素または硬化曹達を上より注ぐ水溶液中に溶かし、金屬鹽類を先に注入凝固せしむる膠狀體中に含ましめたる場合にも起り、この場合にも、それ等兩者の濃度の關係如何により、或は膠狀體中に、或は水溶液中に、硫化金屬の沈澱を見るべし。

此等の現象は、獨り膠狀體と水溶液との間に起りうるのみならず、水を以て飽和せられたる粘土又は砂の塊を以て膠狀體に代へたる場合にも起り、容易に流動しがたき細隙中の水を以て飽和せられたる天然の岩石と、之に接する上昇又は下降地下水との間にも起りうべし。例へば金屬硫化物の酸化によつて硫酸鹽の水溶液を含める岩石の割目の中に、硫化水素を含める上昇水が浸入し來る時または逆に、硫化水素を含める水に飽滿したる土中の空隙に、金屬硫酸鹽を含める下降水が浸入し

來る時は、上昇水または下降水が假令その岩石又は土中の水に押し分けて之と混合しえざる場合にも、その中の物質は岩石の内部に存する流動しがたき水の中にも擴散し、然らずんば、岩石内部の水に含まれたる物質が、上昇水または下降水中に擴散し出で、岩石の内部、或はそれに接する上昇水又は下降水の通路に硫化金屬を沈澱す可し。

たゞし、この際には岩石または粘土の實質が、之に含まれたる水分中に於ける物質擴散の道を著るしく複雑ならしめ、また沈澱の様式が、此等の岩石内部に於ける小間隙に起る場合と、之に接する上昇水または下降水の通路、即ち水の自由に運動し得べき大間隙に起る場合とに於て、必ずしも同一ならざること勿論なり。

又若し或種の硫化物、例へば閃亜鉛鑛の如く、他の金屬硫酸鹽、例へば硫酸銅と作用して新たに他の硫化金屬例へば硫化銅を生ずる鑛物が、その微細なる間隙に水を含み、所記の金屬硫酸鹽が之に接する水溶液よりこの中に擴散し來る時は、間隙中の水は豫めその鑛物の成分に飽和し居るを常とするも、その濃度は溶解度を超ゆる能はざる爲め甚だ少なく、擴散し來る物質と作用して速かに失はるゝを以て、鑛物實質とその間隙を充たせる水の接觸部に於ては、之を補はむが爲めに溶解を續くると同時に、擴散し來れる物質は之と作用して新に他の硫化金屬、例へば本例に於ては硫化銅を生じ、この兩作用が若し同時に繼續すれば、ここに所謂交代作用を起すべし。鑛物内部の剪開面等、水の自由に運動しがたき細隙に沿うて、交代作用を始むる所以は主としてかゝる理由ならむもかくの如き細隙内に於ける擴散に就ては、毛管現象、吸着作用等の影響の有無をも研究すべき必要

あれば、これのみを以て説明し盡したりと認むるは早計に失す。

### 混合液の擴散による硫化金屬沈澱の二様式

前記の如く、擴散による沈澱の様式は、擴散物質を含める水溶液の濃度、擴散媒質中に於ける反應物質の濃度、この媒質に接する物質の種類等によりて様々なるが、此等何れの場合を問はず、若し擴散物質中に二種以上の鹽類を含み、それ等が共に擴散媒質中の反應物質と作用し、それぞれ沈澱物質を生ずる時は、擴散に伴ふそれ等の物質の沈澱状態は、それらを生ずる鹽類の種類によつて異なるべし。

今先づ硫化曹達を低き濃度に溶解したるゼラチン膠狀體を以て下半を満たせる細管中に、その上より、硫酸亞鉛と硫酸銅とを共に含める水溶液を加ふる時は、それ等が膠狀體中に擴散し、その中に在る硫化曹達と化合する結果、白色非晶質の硫化亞鉛と、暗褐乃至褐黑色の硫化銅との沈澱を生ず。然れども、此等兩種の硫化物は、互に混合することなく、膠狀體中水溶液に直接したる上層には、硫化銅のみ沈澱し、硫化亞鉛はこの沈澱帶を隔ててその下側、換言すれば膠狀體中一層深く進入したる先方に、獨立の沈澱帶を生ず。(第一圖參照)

此現象は時間と共に進行し、硫化亞鉛の沈澱は益々深く膠狀體中に進行すると共に、硫化銅の沈澱もまた之に續いてその後側より進行し、既に生ぜる硫化亞鉛の沈澱帶をその後方より浸蝕し、兩方共に次第にその沈澱帶の厚さを加ふるも、其等の境界は極めて明確なり。

かくの如く、混合溶液中より二種の鹽類が擴散し、明かに區別せらるゝ二帶となつて別々の沈澱

を生ずる時は、之を混合液の擴散に基づく分離沈澱と稱し得可し。

之に反し、若し前記の膠狀體上、硫酸亞鉛と硫酸カドミウムとの混合水溶液を加ふる時は、兩鹽類の膠狀體中に擴散する爲め、そのうちに、白色の硫化亞鉛と、黄色の硫化カドミウムとを沈澱ししかも此等の兩硫化物は常に混合して沈澱し、水溶液中に於ける兩者の濃度如何により、沈澱帶は或は硫化カドミウムに富みて黄色となり、或は硫化亞鉛に富みて白色となれども、何れの場合も沈澱帶の上下全部は色を一にし、兩硫化物の分離集中する形跡なし。かくの如く、二種以上の物質が同一水溶液より或る物質中に擴散し、常に混合して沈澱する場合には、之を擴散に伴なふ混合沈澱と稱すべし。第二圖に示せるはその模式的一例なり。

### 分離沈澱を生ずる硫化金屬

普通の金屬鹽類のうち、左に列擧する二種類づゝの金屬の、硫酸又は硝酸鹽類水溶液を混合し、之を硫化曹達または硫化水素を含める膠狀體中に擴散せしむれば、常に二種類の硫化金屬が、互に明瞭なる境界を有する二つの沈澱帶となつて現はれ、明かに分離沈澱す。

銀と亞鉛、銀とマンガン、銀とカドミウム、銀と鐵、銅と亞鉛、銅とマンガン、銅とカドミウム、銅と鐵、亞鉛と鐵、亞鉛とマンガン、鐵とマンガン、ニッケルとマンガン、コバルトとマンガン、カドミウムとマンガン、鉛とマンガン等、

但しこのうち銅と鐵、或は銀と鐵の場合は、その硫化物が緻密に沈澱すれば双方共に黑色となりて、分離の有無を確かめ難きも、若し膠狀體中の硫化水素の濃度が充分小なる

時は、沈澱物の分布も稀薄となり、硫化銅は褐色、硫化銀は鼠色、硫化鐵は綠となり、相互の境界を判別し易し。

また亜鉛と鐵の場合には、硫化亜鉛の沈澱帯中にも多少の硫化鐵の沈澱が残り、硫化亜鉛が之を浸蝕し盡すにはなほ若干の時間を要するも、兩沈澱帯の境界は猶ほ且つ明瞭なり。

### 分離沈澱を生ずる硫化金屬

前項を一瞥すれば、殆んどすべての普通の金屬硫化物は、前記の方法によつて分離沈澱を生ずるの觀あるを以て、余は一時總ての硫化金屬が、この方法によつては常に此様式の沈澱をなし、互に混合する場合なきに非ずやと考へたり。

然るにその後の實驗に據れば、左に列擧する二種類づゝの金屬の鹽類を、その混合溶液中より硫化曹達または硫化水素を含める膠狀體中に擴散せしむれば、常に兩金屬の硫化物が均等に混合したる唯一つの沈澱帯を生じ、所謂混合沈澱を生ずるを確かめたり。

鉛とコバルト、鉛と亜鉛、鉛とカドミウム、カドミウムとコバルト、カドミウムと亜鉛、ニッケルと亜鉛、ニッケルとカドミウム等

### 硫化金屬沈澱帯の順序

二種の金屬鹽類が、その混合水溶液中より硫化曹達を含める膠狀體中に擴散し、二種の金屬硫化物を分離沈澱し、二つの沈澱帯となつて膠狀體中に進行する際には、それ等の沈澱帯の進行順序は金屬の種類によつて一定し、混合溶液中に於けるそれ等の濃度の割合に關係せざることは、此場合

に於ける實に著るしき事實なり。若しまたそれ等が混合沈澱を生ずる際にも、それ等の濃度の如何によつて之を變更することなし。

若しまた三種以上の鹽類を同時に水溶液中より擴散せしむるも、それ等によつて生ずる沈澱物の分離、混合の状態、分離沈澱帶の進行の前後等は、それ等のうちの二つづつに就て確かめられたる所と異なることなし。

従つて、前記種々なる金屬中

銀—銅—（鉛、コバルト、カドミウム、ニッケル、亜鉛）—鐵—マンガ

の諸硫化物は、括弧内の五金屬硫化物が常に混合して一帯をなすを特別とし、他はすべてそれぞれ獨立の沈澱帶をなし、始めに記せるもの程水溶液に近く、後に記せるもの程遠く膠狀體中に進行す。換言すれば終に記せるもの程、先に膠狀中に進み、前に記せるもの程後になつて進行す。

ここに一帯と稱するも、その内部に於て週律沈澱の現象を見、沈澱物は規則正しき層となつて現はるゝ場合は少からず。また時には小粒となつて散點することあり。されどそれらの週期的累層または小粒が、同一物質または同一混合體と見らるゝ限りは、その全體を一つの沈澱帶と認めたり。

### 硫化金屬分離沈澱と混合沈澱との原因

前述の如く、金屬鹽類がその混合水溶液より擴散し、擴散媒質中の硫化曹達または硫化水素と結合してその硫化物を生ずる際、金屬の種類によつて或は分離沈澱を生じ、或は混合沈澱を生ずるはその鹽類水溶液に對するそれ等の沈澱物質の安定度如何によるものの如し。



例へば硫化亜鉛と硫化銅とが硫酸亜鉛と硫酸銅との混合液より生ずる場合を考ふるに、



なる反應は容易に行はるゝ故、硫化亜鉛は假令一旦生じても、この混合溶液中の硫酸銅の爲めに硫酸亜鉛となつて水に溶け、硫酸銅の存する限り之と共存する能はず。之に反して硫化銅は、この混合液中の何れに接するも安定なり。

されば、この混合溶液が、硫化曹達を含める中に擴散すれば、先づ一旦は硫化亜鉛と硫化銅とを生ずべきも、前者は續いて擴散し來る硫酸銅の爲めに再び硫酸亜鉛となり、硫化銅を沈澱する故、硫酸銅はいかにその濃度大なりとも、この硫化亜鉛の沈澱の存する限り、之をそのまゝ通過してその擴散を續くる能はず。之に反して硫酸亜鉛は、よしその濃度は小なりとも、始めての時間に硫化銅と伴つて沈澱したる硫化亜鉛が、硫酸銅のその後の到着と同時に硫酸亜鉛に復し、銅の沈澱する間に更に前方に擴散し、加ふるに、續いて擴散し來る硫酸亜鉛も何等の沈澱を伴はずして硫化銅の沈澱帶を通過する故、硫酸銅の到着によつて硫化亜鉛より生ぜるものと合し、硫化銅の沈澱帶を越えてその前方に擴散し、そこに存する硫化曹達と結合し、硫化亜鉛の沈澱帶を生ずべし。これ硫化銅の沈澱が、硫化亜鉛の沈澱帶を越ゆる能はず、また硫化亜鉛の沈澱帶が、常に硫化銅の沈澱帶の外側にのみ生じ、その内側より續いて硫酸銅の來る毎に、その側よりは次第に硫化銅に交代せられつゝ、更に前方に進行する所以なり。

之を一般的に言はむに容易に



なる反應行はれ、しかも容易に



なる反應行はれず、従つて、混合硫酸(又は硝酸)溶液に對し、 $R_1$ は不安定、 $R_2$ は安定なる場合には $R_1$ は一旦 $R_1S$ として沈澱しても、更に可溶性鹽類となつて擴散を續け、常に先行沈澱帶をなし、 $R_2$ は、 $R_1S$ の沈澱帶をその後側より交代しつゝ、後續沈澱帶をなす。換言すればその混合液に對して不安定なるもの、更に換言すれば硫化物として存する力の少なきもの程先行沈澱帶を生ずるなり。

然るにニツケル、カドミウム、亜鉛等の硫化物は、それ等の鹽類水溶液に對して殆んど同じ程度に安定なる故、一旦生せる硫化物は共にそのまゝ殘存し、長く混合沈澱を繼續す。これ此等の硫化物が、分離沈澱帶を生ぜざる所以なれども、濃度異なる二種の金屬鹽類が、これ等の場合に混合擴散し、膠狀體中同一距離まで達し得る事實は、混合液の擴散に關して、特に注目を要すべき現象なり。

### 硫化金屬沈澱進行の速度

以上の方法により、單獨又は混合水溶液より金屬鹽類が擴散し、擴散媒質中の硫化曹達または硫化水素と結合し、硫化金屬を沈澱する速度を、假に沈澱帶の厚さの増加す割合、換言すれば沈澱帶の先端が、その沈澱の開始點たる膠狀體と水溶液との境界より、膠狀體内部に進入せる距離と擴散開始後それに要せぬ時間との關係にて現はせば、この速度は、水溶液中の鹽類の濃度、擴散媒質の

性質、そのうちに在る硫化曹達または硫化水素の濃度、實驗當時の溫度等、種々の條件によつて左右せらる。但しこのうち溫度の變化の影響は、氣溫の範圍内に於ては小なるを以て、之を度外視するも大過なし。

かくの如くにして測定したる硫化金屬沈澱進行の速度は之を一二の例に就て示せば次の如し。

擴散媒質	擴散物質	水溶液中の濃度	初一日間の進行距離
〇、ノルマルの硫化曹達を含める	硫酸銅	一、〇ノルマル	一一、五耗
	硫酸マンガン	一、〇	一六、七
	硝酸銀	一、〇	二四、七
一〇%セラチン膠	硫酸亞鉛	一、〇	一一、四
	"	〇、五	一〇、〇
	"	〇、二	六、七

例し、従つて、初一日には、一一、五耗進行せるものも、次の一日には更に約五耗、第三日には約三、五耗を加ふるに過ぎず、一ヶ月を費して約六耗、一ヶ年を経過して約廿二耗に過ぎず、況んや實際に於ては擴散と共に水溶液中の物質消耗せらる、故、之より遙かに少なき距離に達するに過ぎず。

次に、擴散物質の水溶液中に於ける濃度、並びに膠狀體中に於ける反應物質の濃度と、擴散による沈澱進行の速度との關係を吟味せるに、この速度は、擴散物質の濃度の對數に比例して増加し、

此例に就て一見すれば、擴散による沈澱進行の速度は相當に大なるが如きも、この速度は時間と共に減少し、よしんば擴散物質の供給無限に續いて、之を含む水溶液の濃度が常に一定せらるとしても、この進行の距離は始めよりの時間の平方根に比

反應物質の濃度の對數に比例して減少す。但し前者が後者に對して或る割合より以下に下れば、この速度は急激に減少し、前記の法則に例外をなす。

若しまた二種の鹽類が、その混合水溶液中より擴散し、既述の分離沈澱をなす場合には、後續沈澱帶の進行速度は之を生ずる鹽類の濃度 $C_1$ にのみ關係し、先行沈澱帶を生ずる鹽類の濃度 $C_2$ には關係無し、然るに先行沈澱帶の進行速度は、此等双方の濃度に關係し、 $C_2$ に或る恒數（それ等の物質の種類により定まる）を掛けたるものと、 $C_1$ との和の對數に比例して増加す。（第一圖參照）換言すればその混合液に對して安定なる方の硫化物沈澱速度は、之に對して不安定なる方の硫化物を生ずる鹽類によつて影響せられず、之に反して不安定なる方の硫化物沈澱の進行速度は、一層安定なる硫化物を生ずる鹽類の存在によりて増加せらる。

但し、安定なる方の硫化物沈澱速度も、之を生ずる鹽類の濃度が餘りに少なく、沈澱速度が前に述べたる例外的減少をなす場合には、不安定なる方の硫化物を生ずる鹽類の混合によりてその速度を加へられ、例外的減少をなさざるに至る。

若しまた二種の鹽類が混合沈澱をなす場合には、その進行速度は兩鹽類のその濃度 $C_1$ 及び $C_2$ に關係すること、分離沈澱に於ける先行沈澱の進行の法則と一致す。

かくの如く、混合沈澱を生ずるもの、並に分離沈澱の先行沈澱帶を生ずるものは、その沈澱の進行速度は常に之と共存する他の鹽類の存在によつて増大し、分離沈澱の後續沈澱帶を生ずるものもその濃度の極めて小なる時は、前行沈澱帶を生ずる他の鹽類の存在によりて、自己の沈澱進行速度

の例外的減少を補正せらるるを以て、天然に於けるが如く、種々の鹽類が同時に溶解したる場合に於ては、よしその一々の濃度が少なくとも、それらの擴散による沈澱進行の速度は相互に高められつゝあるものと見るを得べし。

これ等の詳細なる數字的材料は、之を東北帝國大學理科報告第三集第二卷乃至第三卷の拙著英文報告中に掲げらるゝを以て、ここには單にそれ等に關して見出されたる一般法則を述ぶるに留む。  
(二、九、一五)

## 六道湖の鹹度問題 (三)

小 牧 實 繁

先史時代も遙かに古い時代に於いては佐太水海及び惠曇陂の部分は一面の海水を以て被はれて居たかも知れない。今若し二萬五千分一地形圖を擴げ現今の佐陀川沿岸に於いて試みに十米及び五米等高線を辿り褐色を以て彩色を施さんか、南方六道湖方面より入込んだ五米等高線は才谷の北方三百米邊にて袋の底の如く行詰り、

又た西方惠曇の日本海方面より入込む同五米等高線は仲田と峯谷との中間に於いて同様袋底の如く行詰りとなるけれども、兩行詰間の距離は現今の佐陀川筋を通れば僅かに約千二百米、舊分水嶺の一つと思はれる七日市西方丘陵の北端を廻つても僅かに約千五百米に過ぎず、若し此の邊の地盤が現今よりも五米以上僅かでも低か